

16-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 575 897 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93109741.4

(51) Int. Cl.⁵: **B01J 23/88**

(22) Anmeldetag: 18.06.93

(30) Priorität: 25.06.92 DE 4220859

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

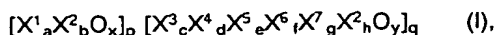
(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Neumann, Hans-Peter, Dr.**

Der Weidenweg 29
D-6800 Mannheim 31(DE)
Erfinder: **Martan, Hans, Dr.**
Mozartstrasse 62
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Petersen, Hermann, Dr.**
Colgensteiner Weg 14
D-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Doerflinger, Walter**
Wilhelm-Busch-Strasse 16
D-7524 Oestringen(DE)

(54) **Multimetalloxidmassen.**

(57) Multimetalloxidmassen der allgemeinen Formel I



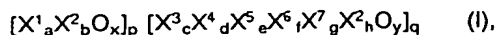
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X¹ Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
- X² Molybdän und/oder Wolfram,
- X³ ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
- X⁴ ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- X⁵ Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
- X⁶ Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
- X⁷ ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,
- a 0,01 bis 8,
- b 0,1 bis 30,
- c 0 bis 4,
- d 0 bis 20,
- e 0 bis 20,
- f 0 bis 6,
- g 0 bis 15,
- h 8 bis 16,
- x,y Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I bestimmt werden und
- p,q Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung X¹_aX²_bO_x, deren Größtdurchmesser 1 bis 25 µm beträgt.

EP 0 575 897 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft Massen der allgemeinen Formel I



5 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X¹ Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
- X² Molybdän und/oder Wolfram,
- X³ ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
- X⁴ ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
- 10 X⁵ Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
- X⁶ Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
- X⁷ ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,
- a 0,01 bis 8,
- 15 b 0,1 bis 30,
- c 0 bis 4,
- d 0 bis 20,
- e 0 bis 20,
- f 0 bis 6,
- 20 g 0 bis 15,
- h 8 bis 16,
- x,y Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt werden und
- p,q Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

25 enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $X^1_a X^2_b O_x$, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 bis 25 μm , vorzugsweise 1 bis 20 μm und besonders bevorzugt 5 bis 15 μm beträgt.

30 Außerdem betrifft vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Massen sowie deren Verwendung (die experimentelle Ermittlung der Größtdurchmesser gestattet z.B. die Methode der energie-dispersiven Röntgenanalyse (EDXS), z.B. an einer Elektronenstrahl-Mikrosonde JEOL JCSA/733).

Massen der allgemeinen Formel I sind aus der EP-A 835 bekannt.

35 Hinsichtlich der Herstellung dieser Massen empfiehlt die EP-A 835 das Mischoxid $X^1_a X^2_b O_x$ in Abwesenheit der übrigen Konstituenten der Massen I vorzubilden, es nach seiner Vorbildung mit Quellen der übrigen Konstituenten der Massen I zu vermischen und das Gemisch nach Trocknung zu calcinieren.

40 Im einzelnen kann die Herstellung so erfolgen, daß man zur Vorbildung von $X^1_a X^2_b O_x$ aus lösliche Verbindungen der Elemente X¹, X² enthaltenden Lösungen in geeigneter Weise fällt, das gefällte Produkt nach Trocknen und Calcinieren in einer Kugelmühle mahlt und dann das Pulver mit einer wäßrigen Mischung, die die Quellen der übrigen Konstituenten der Massen I enthält, vermischt, das Gemisch trocknet und calciniert oder die Quellen der übrigen Konstituenten der das durch geeignetes Fällern vorgebildete Produkt enthaltenden Aufschlämmung unmittelbar zusetzt und die dabei resultierende Mischung trocknet und calciniert.

45 Weiterhin ist aus der EP-A 835 bekannt, die Massen der allgemeinen Formel I als Katalysatoren für gasphasenkatalytische Oxidationen organischer Verbindungen einzusetzen. Nachteilig an den in der EP-A 835 offenbarten Massen der allgemeinen Formel I ist jedoch, daß sie bei Anwendung in gasphasenkatalytischen Oxidationen organischer Verbindungen sowohl hinsichtlich Aktivität als auch Selektivität nicht voll zu befriedigen vermögen.

Aus der DE-C 33 38 380 sind katalytisch aktive Massen der allgemeinen Formel II



50 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Y¹ Nickel und/oder Kobalt
- 55 Y² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
- Y³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Niob,
- Y⁴ Silicium, Aluminium, Zirkonium und/oder Titan,
- d' 12,

$$\left. \begin{array}{ll} a' & 0,5 \text{ bis } 5 \\ b' & 0,5 \text{ bis } 4 \end{array} \right\} \text{ mit } a'/b' = 0,1 \text{ bis } 4,$$

- 5 c' 0,2 bis 5,
 e' 3 bis 10,
 f' 0,02 bis 2,
 g' 0 bis 5,
 h' 0 bis 10 und
 10 x' Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

bekannt, die dadurch erhalten werden, daß man zunächst eine Wismut- und eine Wolframverbindung in wäßrigem Medium vermischt, das wäßrige Gemisch trocknet, die resultierende Masse bei 600 bis 900 °C calciniert und anschließend so pulverisiert, daß die Korngröße weniger als 152 µm beträgt, sowie das dabei
 15 erhaltene Pulver mit einer wäßrigen Lösung der Quellen der übrigen Konstituenten der Masse II versetzt, die resultierende Mischung einengt, formt und calciniert.

Weiterhin ist aus der DE-C 33 38 380 bekannt, daß die Massen II als Katalysatoren für die gasphasenkatalytisch-oxidative Herstellung ungesättigter Aldehyde geeignet sind.

- 20 Nachteilig an den in der DE-C 33 38 380 offenbarten Massen II ist jedoch, daß sie bei Anwendung zur gasphasenkatalytisch-oxidativen Herstellung von ungesättigten Aldehyden sowohl hinsichtlich Aktivität als auch Selektivität nicht voll zu befriedigen vermögen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Massen der allgemeinen Formel I zur Verfügung zu stellen, die als Katalysatoren für gasphasenkatalytische Oxidationen organischer Verbindungen, insbesondere zur gasphasenkatalytisch-oxidativen Herstellung ungesättigter Aldehyde sowie ungesättigter Carbonsäuren, hinsichtlich Aktivität und Selektivität eine erhöhte Wirksamkeit aufweisen.
 25 ren, hinsichtlich Aktivität und Selektivität eine erhöhte Wirksamkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Massen gefunden.

Solche Massen I sind bevorzugt, die wenigstens eines der Elemente Eisen, Chrom, Cer, Vanadium oder ein anderes seltenes Erdmetall mit einem von 0 verschiedenen stöchiometrischen Koeffizienten enthalten, der mit Vorteil $\geq 0,01$ beträgt.

- 30 Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Massen I sind dabei solche, in denen X¹ Wismut ist. Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III



- 35 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- Z² Molybdän und/oder Wolfram,
 Z³ Nickel und/oder Kobalt,
 Z⁴ Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 Z⁵ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,
 40 Z⁶ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 Z⁷ Kupfer, Silber und/oder Gold,

- a'' 0,1 bis 1,
 b'' 0,2 bis 2,
 c'' 3 bis 10,
 45 d'' 0,02 bis 2,
 e'' 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,
 f'' 0 bis 5,
 g'' 0 bis 10,
 h'' 0 bis 1 und

- 50 x'', y'' Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in III bestimmt werden,

 p'', q'' Zahlen, deren Verhältnis p''/q'' 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt, entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen Z²_{b''} = (Wolfram)_{b''} und Z²₁₂ = (Molybdän)₁₂ ist.

- 55 Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 50 mol-% (bevorzugt 100 mol-%) des gesamten Anteils [X¹_aX²_bO_x]_p ([Bi_a·Z²_b·O_x]_p) der erfindungsgemäßen Massen I (Massen III) in den erfindungsgemäßen Massen in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusam-

mensetzung $X'_aX''_bO_x$ ($Bi_aZ''_bO_x$) vorliegen, deren Größtdurchmesser teilweise im Bereich von 1 bis 25 μm (vorzugsweise 1 bis 20 und besonders bevorzugt 5 bis 15 μm) liegt.

Je größer der prozentuale Anteil der Anzahl der verschiedenen Größtdurchmesser ist (bezogen auf die Gesamtzahl der vorhandenen Bereiche), der einen Wert im Bereich 1 bis 25 μm (vorzugsweise 1 bis 20 und besonders bevorzugt 5 bis 15 μm) aufweist, desto vorteilhafter erweisen sich die erfindungsgemäßen Massen.

D.h. vorzugsweise liegt wenigstens die Hälfte der Größtdurchmesser im Intervall 1 bis 25 μm (mit Vorteil im Intervall 1 bis 20 und besonders bevorzugt im Intervall 5 bis 15 μm) und ganz besonders bevorzugt liegen alle Größtdurchmesser in diesem Intervall.

Die erfindungsgemäßen Massen I sind in besonders geeigneter Weise z.B. dadurch erhältlich, daß man zunächst in an sich bekannter Weise (vgl. EP-A 835 und DE-C 33 38 380) ein calciniertes Mischoxid $X'_aX''_bO_x$ vorbildet, (z.B. wasserlösliche Salze von X' wie Nitrate, Carbonate, Hydroxide oder Acetate mit X'' -Säuren oder deren Ammoniumsalzen in Wasser mischen, die Mischung trocknen (vorzugsweise sprühtrocknen) und die getrocknete Masse calcinieren), es zerkleinert (z.B. in der Kugelmühle oder durch Strahlmahlen) und aus dem dabei erhältlichen, in der Regel aus im wesentlichen kugelförmigen Partikeln bestehenden, Pulver die Kornklasse mit einem im für die Masse I gewünschten Größtdurchmesserbereich liegenden Korngrößtdurchmesser durch in an sich bekannter Weise durchzuführendes Klassieren (z.B. Naß- oder Trockensiebung) abtrennt und vorzugsweise mit, bezogen auf die Masse dieser abgetrennten Kornklasse, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, feinteiligem SiO_2 (der zahlenmittlere Korngrößtdurchmesser der üblicherweise im wesentlichen kugelförmigen SiO_2 -Partikel beträgt zweckmäßigerweise 10 bis 50 nm) vermischt und so eine Ausgangsmasse 1 herstellt.

Mit Vorteil handelt es sich bei dem vorgebildeten calcinierten Mischoxid um ein solches der Stöchiometrie $Bi_2Z^2O_6$, $Bi_2Z^2O_9$ und/oder $Bi_2Z^2O_{12}$, unter denen das $Bi_2Z^2O_9$ bevorzugt ist, insbesondere wenn Z^2 = Wolfram.

Die Calciniertemperatur beträgt zweckmäßig 400 bis 900 °C, vorzugsweise 600 bis 900 °C. Üblicherweise erfolgt die Calcinierung im Luftstrom. Die Calcinierungsdauer erstreckt sich in der Regel auf wenige Stunden.

Von den übrigen Bestandteilen der gewünschten erfindungsgemäßen Masse wird ausgehend von in an sich bekannter Weise geeigneten Quellen (vgl. EP-A 835 und DE-C 33 38 380) ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch hergestellt (z.B. wasserlösliche Salze wie Halogenide, Nitrate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in einer wäßrigen Lösung vereinen und anschließend die wäßrige Lösung Sprühtrocknen oder nicht wasserlösliche Salze, z.B. Oxide, in wäßrigem Medium suspendieren und anschließend die Suspension sprühtrocknen), das hier als Ausgangsmasse 2 bezeichnet wird. Wesentlich ist nur, daß es sich bei den Bestandteilen der Ausgangsmasse 2 entweder bereits um Oxide handelt, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Anschließend werden die Ausgangsmasse 1 und die Ausgangsmasse 2 im gewünschten Mengenverhältnis miteinander vermischt, vorzugsweise durch Pressen verdichtet, und danach (normalerweise im Luftstrom) zweckmäßig bei Temperaturen von 400 bis 600 °C, mehrere Stunden calciniert. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform kann das vorgebildete calcinierte Mischoxid $X'_aX''_bO_x$ mit Quellen der übrigen Bestandteile der gewünschten erfindungsgemäßen Masse auch in flüssigem, vorzugsweise wäßrigem, Medium innig vermischt werden. Dieses Gemisch wird anschließend zu einem innigen Trockengemisch getrocknet und sodann, wie oben beschrieben, geformt oder ungeformt, calciniert. Dabei können die Quellen der übrigen Konstituenten in diesem flüssigen Medium gelöst und/oder suspendiert vorliegen, wohingegen das vorgebildete calcinierte Mischoxid in diesem flüssigen Medium im wesentlichen unlöslich sein sollte, d.h. suspendiert vorliegen muß.

Im Falle von Vollkatalysatoren erfolgt das Verpressen unmittelbar zur gewünschten Katalysatorgeometrie, wobei als solche Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm bevorzugt werden. Die aktiven erfindungsgemäßen Massen I können nach dem Calcinieren aber auch zerkleinert und auf inerte Träger zur Herstellung von Trägerkatalysatoren aufgebracht werden. Das Aufbringen kann auch bereits vor der abschließenden Calcinierung erfolgen. In diesem Fall erfolgt das Aufbringen vorzugsweise gemäß der EP-B 293 859. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Massen auch in Pulverform eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich insbesondere als Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und Selektivität für gasphasenkatalytische Oxidationen organischer Verbindungen wie niederer (3 bis 6 C-Atome) Alkane, Alkanole, Alkanale, Alkene und Alkenale zu olefinisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren, sowie den entsprechenden Nitrilen (Ammonoxidation, vor allem von Propen zu Acrylnitril und von 2-Methylpropen bzw. tert.-Butanol zu Methacrylnitril). Sie eignen sich aber auch zur oxidativen Dehydrierung

organischer Verbindungen.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Massen, besonders die Massen III, zur gasphasenkatalytisch-oxidativen Herstellung von Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein und Methacrylsäure, wobei als Ausgangsverbindungen vorzugsweise Propen oder 2-Methylpropen bzw. tert.-Butanol eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft erwiesen sich die erfindungsgemäßen Massen dabei als Katalysatoren zur Herstellung von Acrolein und Methacrolein.

Als Oxidationsmittel wird in an sich bekannter Weise Sauerstoff, zweckmäßigerweise mit inerten Gasen verdünnt, eingesetzt. Als inerte Gase kommen z.B. N_2 oder Wasserdampf in Betracht. Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck sind dem Fachmann bekannt.

Beispiele

a) Herstellung von Ausgangsmassen 1

50 kg einer Lösung von $Bi(NO_3)_3$ in wäßriger Salpetersäure (11 Gew.-% Bi, 6,4 Gew.-% HNO_3 , jeweils auf die Lösung bezogen) wurde mit 6,7 kg H_2WO_4 versetzt und 1 h bei $50^\circ C$ gerührt.

Die erhaltene Suspension wurde sprühgetrocknet und 2 h bei $750^\circ C$ calciniert. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid ($Bi_2W_2O_9$ mit geringer WO_3 -Verunreinigung) wurde gemahlen und in folgende Korngrößtdurchmesser(d)fraktionen klassiert:

- VF1: $0,1 \mu m < d \leq 1 \mu m$
- F2: $1 \mu m < d \leq 5 \mu m$
- F3: $5 \mu m < d \leq 10 \mu m$
- F4: $10 \mu m < d \leq 15 \mu m$
- F5: $15 \mu m < d \leq 20 \mu m$
- F6: $20 \mu m < d \leq 25 \mu m$
- VF7: $30 \mu m < d \leq 50 \mu m$
- VF8: $90 \mu m < d \leq 120 \mu m$

Anschließend wurden alle Fraktionen mit 1 % ihres Gewichtes an feinteiligem (zahlenmittlerer Größtdurchmesser 28 nm) SiO_2 vermengt.

b) Herstellung einer Ausgangsmasse 2

Eine Lösung von 85,5 kg Ammoniummolybdat in 240 l Wasser wurde mit einer Lösung die 11,9 kg Kobalt(II)nitrat und 5,7 kg Eisen(III)nitrat in 80 l Wasser gelöst enthielt sowie mit 7,8 kg einer 20 % ihres Gewichtes kolloidales SiO_2 enthaltenden wäßrigen Mischung und 377 g einer 48 Gew.-% KOH enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt. Anschließend wurde 3 h gerührt und die dabei resultierende wäßrige Suspension sprühgetrocknet.

c) Herstellung von Massen I

Die verschiedenen feinteiligen SiO_2 enthaltenden Fraktionen VF1 bis VF8 wurden jeweils für sich mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine Masse I der Zusammensetzung



erforderlichen Menge vermischt und zu Hohlzylindern mit 5 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend während 6 h bei $470^\circ C$ im Luftstrom calciniert. Untersuchungen der resultierenden Masse I mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDXS) an einer Elektronenstrahl-Mikrosonde JEOL JCXA/733 ergaben, daß die resultierenden Massen I dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Bi_2W_2O_9$ aufwiesen, deren Größtdurchmesser im wesentlichen den Korngrößtdurchmessern der zu ihrer Herstellung verwendeten Kornfraktion VF1 bis VF8 entsprachen.

d) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen

Ein jeweils mit 1200 ml der jeweiligen Masse I aus c) gefülltes Reaktionsrohr (V2A, 2 mm Wandstärke, 25 mm Innendurchmesser, Salzbadtemperierung) wurde mit 2400 ml/h einer Gasmischung der Zusammensetzung 5 Vol.-% Propen, 9 Vol.-% Sauerstoff und 86 Vol.-% Stickstoff beschickt.

Die Salzbadtemperatur wurde in allen Fällen so eingestellt, daß bei einfachem Durchgang eine Propenumwandlung von ca. 98 mol-% resultierte.

Die diesbezüglich als Funktion der zur Herstellung der eingesetzten Masse I in Form der jeweiligen Ausgangsmasse 1 verwendeten Fraktionen VF1 bis VF8 erforderlichen Salzbadtemperaturen (Maß für die Aktivität der eingesetzten Masse I) sowie die resultierenden Selektivitäten (bezogen auf die Summe von gebildetem Acrolein und Acrylsäure) zeigt die Tabelle.

Tabelle

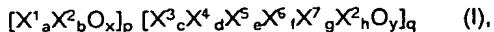
	Propenumwandlung [mol-%]	Salzbadtemperatur [°C]	Selektivität [mol-%]
VF1	98	350	95,8
F2	97,9	338	96,8
F3	98,1	330	96,3
F4	97,9	322	95,7
F5	98,0	322	95,0
F6	97,9	337	94,3
VF7	98,0	355	93,8
VF8	98,0	382	90,8

Wie ersichtlich, durchlaufen sowohl die Aktivität als auch die Selektivität ein ausgeprägtes Maximum, wobei bei Kombination beider Größen solche Massen i als besonders vorteilhaft ausgewiesen werden, bei denen die Größtdurchmesser der in ihnen enthaltenen chemisch abgegrenzten Bereiche der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ausschließlich im Bereich von 1 bis 25 μm liegen.

Nach einer Betriebszeit von 500 h wurden die jeweils eingesetzten Massen I nochmals einer energiedispersiven Röntgenanalyse unterworfen. Dabei ergab sich, daß die chemisch abgegrenzten Bereiche der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ hinsichtlich ihrer Größtdurchmesser im wesentlichen unverändert vorlagen.

Patentansprüche

1. Massen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,

X^2 Molybdän und/oder Wolfram,

X^3 ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,

X^4 ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,

X^5 Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,

X^6 Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,

X^7 ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

a 0,01 bis 8,

b 0,1 bis 30,

c 0 bis 4,

d 0 bis 20,

e 0 bis 20,

f 0 bis 6,

g 0 bis 15,

h 8 bis 16,

x, y Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I bestimmt werden und

p, q Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $\text{X}^1_a \text{X}^2_b \text{O}_x$, deren Größtdurchmesser 1 bis 25 μm beträgt.

2. Massen nach Anspruch 1, enthaltend den gesamten Anteil $[\text{X}^1_a \text{X}^2_b \text{O}_x]_p$ in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen

chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $X^1_a X^2_b O_x$.

3. Massen nach Anspruch 1 oder 2, in denen die Anzahl der lokal abgegrenzten Bereiche der Zusammensetzung $X^1_a X^2_b O_x$, die einen Größtdurchmesser im Bereich von 1 bis 25 μm aufweisen, bezogen auf die Gesamtzahl der enthaltenen lokal abgegrenzten Bereiche der Zusammensetzung $X^1_a X^2_b O_x$, wenigstens 50 % beträgt.
4. Massen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen alle vorhandenen lokal abgegrenzten Bereiche der Zusammensetzung $X^1_a X^2_b O_x$ einen Größtdurchmesser im Bereich von 1 bis 25 μm aufweisen.
5. Massen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen X^1 Wismut ist.
6. Massen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen $X^1_a X^2_b O_x$ identisch mit $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ist.
7. Massen der allgemeinen Formel I, dadurch erhältlich, daß man zunächst ein feinteiliges Pulver aus calciniertem Mischoxid $X^1_a X^2_b O_x$, dessen Korngrößtdurchmesser im Bereich von 1 bis 25 μm liegen, als Ausgangsmasse 1 vorbildet, aus Quellen der übrigen Bestandteile der gewünschten Masse I eine feinteilige trockene Ausgangsmasse 2, die diese Quellen in inniger Mischung und in bereits oxidischer und/oder in durch Calcinieren in oxidische Form überführbarer Form enthält, herstellt, die Ausgangsmasse 1 und die Ausgangsmasse 2 im gewünschten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch abschließend calciniert.
8. Verfahren zur Herstellung von Massen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst ein feinteiliges Pulver aus calciniertem Mischoxid $X^1_a X^2_b O_x$, dessen Korngrößtdurchmesser im Bereich von 1 bis 25 μm liegen, als Ausgangsmasse 1 vorbildet, aus Quellen der übrigen Bestandteile der gewünschten Masse I eine feinteilige trockene Ausgangsmasse 2, die diese Quellen in inniger Mischung und in bereits oxidischer und/oder in durch Calcinieren in oxidische Form überführbarer Form enthält, herstellt, die Ausgangsmasse 1 und die Ausgangsmasse 2 im gewünschten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch abschließend calciniert.
9. Verwendung von Massen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Katalysatoren für gasphasenkatalytische Oxidationen organischer Verbindungen.
10. Verfahren zur Herstellung von α, β -monoethylenisch ungesättigten Aldehyden und/oder Carbonsäuren die 3 bis 6 C-Atome aufweisen durch gasphasenkatalytische Oxidation eines dieselbe Anzahl an C-Atomen aufweisenden Alkans, Alkanols, Alkens und/oder Alkenals, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine Masse gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 9741

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
A,D	EP-A-0 000 835 (THE STANDARD OIL COMPANY) * Ansprüche 1-2 *	1,8	B01J23/88
A	FR-A-2 534 904 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO) * Seite 6, Zeile 7 - Zeile 31; Anspruch 1 *	1,8	
D	& DE-A-3 338 380		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23 SEPTEMBER 1993	Prüfer CLEMENT J-P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	